

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **06-079340**(43)Date of publication of application : **22.03.1994**

(51)Int.Cl.

B21C 1/00
B21C 1/24
B21C 9/00
C22C 19/03
C22F 1/18
F16L 9/02(21)Application number : **05-124395**(71)Applicant : **TOKIN CORP**(22)Date of filing : **26.05.1993**(72)Inventor : **YAMAUCHI KIYOSHI**
ISHIKAWA HIROSHI

(30)Priority

Priority number : **04133382** Priority date : **26.05.1992** Priority country : **JP****(54) SHAPE MEMORY ALLOY PIPE AND ITS PRODUCTION**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the seamless shape memory alloy pipe or long-sized pipe having an arbitrary shape and the process for production of such pipe.

CONSTITUTION: The shape memory alloy pipe consists of a shape memory alloy having a predetermined length, is seamless and is continuous in a longitudinal direction. The production of such shape memory alloy pipe is executed by drawing pipe stock consisting of the shape memory alloy down near to a desired wire diameter without inserting a core bar therein and without increasing the thickness of the pipe stock. On the other hand, there is also a method of inserting the core bar into the pipe stock consisting of the shape memory alloy and reducing the thickness of the pipe stock near to the desired wire diameter, then drawing the pipe stock. Further, there is a method of adjusting the thickness and diameter of the pipe stock by an elongating method in which plural rolls which rotate back and forth in the longitudinal direction of the pipe stock consisting of the shape memory alloy, guides connected thereto and the mandrel inserted into the pipe stock are used and at least either of the pipe stock and the mandrel rotate independently.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of 2002-15267 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 09.08.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-79340

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 2 1 C 1/00	L	9347-4E		
	M	9347-4E		
	N	9347-4E		
1/24		9347-4E		
9/00	A	9347-4E		

審査請求 未請求 請求項の数12(全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-124395	(71)出願人	000134257 株式会社トーキン 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
(22)出願日	平成5年(1993)5月26日	(72)発明者	山内 清 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 株式会社トーキン内
(31)優先権主張番号	特願平4-133382	(72)発明者	石川 洋 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 株式会社トーキン内
(32)優先日	平4(1992)5月26日	(74)代理人	弁理士 後藤 洋介 (外3名)
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 形状記憶合金管及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 継ぎ目の無い形状記憶合金管又は長尺管及びその製造方法を提供すること。

【構成】 形状記憶合金管は、予め定められた長さを有する形状記憶合金からなり、継ぎ目が無く長さ方向に連続している。この形状記憶合金管を製造するには、形状記憶合金からなる管素材に芯金を挿入しないで所望する線径近傍まで、該管素材の肉厚を太らせないで伸線加工する。一方、形状記憶合金からなる管素材に芯金を挿入し、所望する線径近傍まで、該管素材の肉厚を薄くして伸線加工する方法もある。さらに、形状記憶合金からなる管素材の長手方向に往復回転する複数のロールと、それらに接続されたガイドと、前記管素材に貫入されたマンドレルとを用い、前記管素材と前記マンドレルとの少くとも一方が独立して回転する延伸圧延工法で、この管素材の肉厚及び径を調整する方法もある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 予め定められた長さの管形状を有する形状記憶合金からなり、継ぎ目が無く長さ方向に連続していることを特徴とする形状記憶合金管。

【請求項2】 請求項1記載の形状記憶合金管において、肉厚と管径との比の値が、少なくとも0.125であり、同一断面積の線材に対して少なくとも2倍の曲げ降伏荷重を有することを特徴とする形状記憶合金管。

【請求項3】 請求項1記載の形状記憶合金管において、肉厚と管径との比の値が、少なくとも0.125であり、同一断面積の線材に対して、少なくとも2倍の回復力を有することを特徴とする形状記憶合金管。

【請求項4】 形状記憶合金からなる管素材に芯金を挿入しないで所望する線径近傍まで、該管素材の肉厚を太らせないで伸線加工することを特徴とする形状記憶合金管の製造方法。

【請求項5】 請求項4記載の形状記憶合金管の製造方法において、前記管素材を500℃以上の温度で加工することを特徴とする形状記憶合金管の製造方法。

【請求項6】 請求項4記載の形状記憶合金管の製造方法において、前記管素材の減面率が50%以下になる毎に焼鈍することを特徴とする形状記憶合金管の製造方法。

【請求項7】 形状記憶合金からなる管素材に芯金を挿入し、所望する線径近傍まで、該管素材の肉厚を薄くして伸線加工することを特徴とする形状記憶合金管の製造方法。

【請求項8】 請求項7記載の形状記憶合金管の製造方法において、前記管素材を500℃以上の温度で加工することを特徴とする形状記憶合金管の製造方法。

【請求項9】 形状記憶合金からなる管素材の長手方向に往復回転する複数のロールと、それらに接続されたガイドと、前記管素材に貫入されたマンドレルとを用い、前記管素材と前記マンドレルとのうちの少なくとも一つが独立して回転する延伸圧延工法で、当該加工される管素材の肉厚及び径を調整することを特徴とする形状記憶合金管の製造方法。

【請求項10】 請求項9記載の形状記憶合金管の製造方法において、前記管素材を500℃以上の温度で加工することを特徴とする形状記憶合金管の製造方法。

【請求項11】 請求項10記載の形状記憶合金管の製造方法において、前記管素材の径の減面率及び肉厚減少率を夫々20%以上とすることを特徴とする形状記憶合金管の製造方法。

【請求項12】 請求項9記載の形状記憶合金管の製造方法において、前記管素材の径の減面率及び肉厚減少率をそれぞれ30%以下として繰り返し焼鈍することを特徴とする形状記憶合金管の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、継ぎ目のない形状記憶合金管及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】形状記憶合金の応用は、ブラジャー、ガイドワイヤーなどの超弾性を利用したもの、及びコーヒーマーカー、嗅気口などの感温アクチュエータとしての形状記憶効果を利用したものに大別できるが、いずれも、その機能性の改善が求められていた。また、新しい用途展開として、継手、ヒートパイプ、医療用カテーテル等への検討も勧められている。それらの中で、とりわけTi-Ni合金管は、実用の期待が高いものであった。

【0003】従来、このTi-Ni合金管の製造方法としては、切削加工又は放電加工が主として行われ、一部溶接パイプの伸線加工による長尺化も検討され初めている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記管を製造するに際して、形状記憶合金の機械加工性、特にドリルなどによる孔明け加工性は、加工発熱による径収縮、及び硬度変化等の為、極めて悪く、工具の早期損耗による作業性及びコストに大きな課題を残していた。

【0005】また、パイプの長尺化を考えた場合、形状記憶合金に対するドリル加工での穿孔は、ドリル径の5～10倍の長さが限度であり、放電加工によっても径の10～20倍の長さが限度である。

【0006】更に、医療用カテーテルへの用途を考えた場合、管の寸法は、径1～2mmに対して500mm以上必要に応じて数メートルの長さが必要とされ、これらの加工では、全く対応ができないものであった。

【0007】一方、最近溶接パイプを伸線加工によって、カテーテル等へ対応可能な細径長尺チューブの製造が検討されている。しかしながら、継ぎ目を有する管のため信頼性に欠ける難点を有していた。

【0008】そこで、本発明の技術的課題は、継ぎ目の無い形状記憶合金管または形状記憶合金長尺管及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、予め定められた長さの管形状を有する形状記憶合金からなり、継ぎ目が無く長さ方向に連続していることを特徴とする形状記憶合金管が得られる。

【0010】本発明によれば、前記形状記憶合金管において、肉厚と管径との比の値が、少なくとも0.125であり、同一断面積の線材に対して少なくとも2倍の曲げ降伏荷重を有することを特徴とする形状記憶合金管が得られる。

【0011】本発明によれば、前記形状記憶合金管において、肉厚と管径との比の値が、少なくとも0.125であり、同一断面積の線材に対して、少なくとも2倍の

回復力を有することを特徴とする形状記憶合金管が得られる。ここで、本発明における断面積とは、空洞部分を除いた実際に合金又は金属の占める断面積を呼ぶ。

【0012】本発明によれば、形状記憶合金からなる管素材に芯金を挿入しないで所望する線径近傍まで、該管素材の肉厚を太らせないで伸線加工することを特徴とする形状記憶合金管の製造方法が得られる。

【0013】本発明によれば、前記形状記憶合金管の製造方法において、前記管素材を500℃以上の温度で加工することを特徴とする形状記憶合金管の製造方法が得られる。

【0014】本発明によれば、前記形状記憶合金管の製造方法において、前記管素材の減面率が50%以下になる毎に焼鈍することを特徴とする形状記憶合金管の製造方法が得られる。

【0015】本発明によれば、形状記憶合金からなる管素材に芯金を挿入し、所望する線径近傍まで、該管素材の肉厚を薄くして伸線加工することを特徴とする形状記憶合金管の製造方法が得られる。

【0016】本発明によれば、前記形状記憶合金管の製造方法において、前記管素材を500℃以上の温度で加工することを特徴とする形状記憶合金管の製造方法が得られる。

【0017】本発明によれば、形状記憶合金からなる管素材の長手方向に往復回転する複数のロールと、それらに接続されたガイドと、前記管素材に貫入されたマンドレルとを用い、前記管素材と前記マンドレルとのうちの少くとも一つが独立して回転する延伸圧延工法で、当該加工される管素材の肉厚及び径を調整することを特徴とする形状記憶合金管の製造方法が得られる。

【0018】本発明によれば、前記形状記憶合金管の製造方法において、前記管素材を500℃以上の温度で加工することを特徴とする形状記憶合金管の製造方法が得られる。

【0019】本発明によれば、前記形状記憶合金管の製造方法において、前記管素材の径の減面率及び肉厚減少率を夫々20%以上とすることを特徴とする形状記憶合金管の製造方法が得られる。

【0020】本発明によれば、前記形状記憶合金管の製造方法において、前記管素材の径の減面率及び肉厚減少率をそれぞれ30%以下として繰り返し焼鈍することを特徴とする形状記憶合金管の製造方法が得られる。

【0021】尚、次に述べる本発明の実施例においては、示されていないが、本発明にかかる製造方法は、Ti-Ni合金、Ti-Ni-X合金(X=Fe, Co, Cr, V, 等)、Cu-Zn-Al(エル)合金、Cu-Ni-Al(エル)合金、Fe-Mn-Si合金、Fe-Ni-Cr合金、その他Cu基合金、Fe基合金等全ての形状記憶合金に適用可能である。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0023】(実施例1)高周波真空溶解法によって得たTi-50.5at%Ni合金を中実ピレットに加工した後、機械加工で外径15mm、内径11mmの筒体とした。次に延伸圧延機によって、外径3.0mm、内径2.6mmまで、加工を行った。この圧延機は、延伸圧延試料に対して、平行に配置された2乃至3ロールを持ち、試料に対して前後に往復と回転とを適当に調整し、且つこの試料の径加工度をロールに接続されたテーパー状のガイドによって調整し、更に試料の円筒内芯にマンドレルが挿入され、試料若しくは試料とマンドレルとを夫々独立に回転させながら延伸圧延を行うように構成されている。試料の加工温度及び減面率を変えて芯金を挿入しないで伸線試験を行った結果を次の表1に示した。

【0024】

【表1】

No.	減面率	肉厚減率	加工温度	加工性	備 考
1	60	0	700℃	○	割れ、クラック発生なし
2	50	0	700℃	○	割れ、クラック発生なし
3	40	0	700℃	○	割れ、クラック発生なし
4	30	0	700℃	○	割れ、クラック発生なし
5	60	0	500℃	○	割れ、クラック発生なし
6	50	0	500℃	○	割れ、クラック発生なし
7	60	0	400℃	△	部分的に割れ発生
8	50	0	400℃	○	割れ、クラック発生なし
9	40	0	400℃	○	割れ、クラック発生なし
10	60	0	室温 (25℃)	×	全面割れ発生
11	50	0	室温 (25℃)	△	部分的に割れ発生
12	40	0	室温 (25℃)	△	部分的に割れ発生
13	30	0	室温 (25℃)	○	割れ、クラック発生なし
14	20	0	室温 (25℃)	○	割れ、クラック発生なし
15	10	0	室温 (25℃)	○	割れ、クラック発生なし

【0025】表1に示す減面率、肉厚減率は、次の数1 * 【0026】
式及び数2式で夫々示される。

$$\text{減面率 (\%)} = \frac{S_1 - S_2}{S_1} \times 100$$

ここで、 $S_1 = (\text{加工前チューブ径}/2)^2 - \pi$

$S_2 = (\text{加工後チューブ径}/2)^2 - \pi$

【0027】

【数2】

$$\text{肉厚減率 (\%)} = \frac{t_1 - t_2}{t_1} \times 100$$

ここで、 t_1 = 加工前チューブ肉厚

t_2 = 加工後チューブ肉厚

【0028】表1から明らかなように、試料No. 1～No. 15は、いずれも肉の太りは認められない。室温での冷間加工では、減面率50%を越えると、破断して加工不可であったが、500℃以上の温度加工では、可能であった。

*【0029】次に、芯金としてピアノ線を挿入して、前記同様の試験をした結果を表2に示す。

10 【0030】
【表2】

*

No.	減面率	肉厚減率	加工温度	加工性	備 考
16	50	35	700℃	○	割れ、クラック発生なし
17	40	20	700℃	○	割れ、クラック発生なし
18	30	15	700℃	○	割れ、クラック発生なし
19	20	10	700℃	○	割れ、クラック発生なし
20	50	30	500℃	○	割れ、クラック発生なし
21	40	15	500℃	○	割れ、クラック発生なし
22	50	25	400℃	△	部分的に割れ発生
23	40	13	400℃	○	割れ、クラック発生なし
24	30	10	室温 (25℃)	○	割れ、クラック発生なし
25	50	20	室温 (25℃)	×	全面割れ発生
26	40	12	室温 (25℃)	△	部分的に割れ発生
27	30	8	室温 (25℃)	○	割れ、クラック発生なし
28	20	3	室温 (25℃)	○	割れ、クラック発生なし
29	10	2	室温 (25℃)	○	割れ、クラック発生なし

【0031】表2から明らかなように、試料No. 16～No. 27の30%以上の減面率加工で顕著な肉厚減が認められ、更に500℃以上の温度加工では、試料No. 16～No. 21で示すように肉厚減がより顕著であった。

【0032】更に、これらの試料No. 16～No. 29を400℃×30分の形状記憶処理を行った結果、合金がマルテンサイト変態温度以下、本発明の実施例1では、-10℃以下の温度で形状記憶効果を示し、また、
50 合金が逆変態温度以上、本発明の実施例1では0℃以上

で超弾性を示した。

【0033】（実施例2）21%Zn, 6%Al（エル）残部CuからなるCu-Zn, Al（エル）合金を実施例1と同様に外径15mm, 内径11mmの筒体とした。

【0034】次に、これを延伸圧延を行い、外径3.0mm, 内径2.6mmとした後、実施例1と同様の試験*

*を行った。得られた結果を表3及び表4の試料No. 30~No. 46に示した。下表3は、芯金を挿入しない芯線加工結果、表4は芯金（真鍮）を挿入して伸線加工を行った結果である。

【0035】

【表3】

No.	減面率	肉厚減率	加工温度	加工性	備考
30	60	0	500℃	○	割れ、クラック発生なし
31	40	0	500℃	○	割れ、クラック発生なし
32	30	0	500℃	○	割れ、クラック発生なし
33	20	0	500℃	○	割れ、クラック発生なし
34	50	0	室温(25℃)	△	部分的に割れ発生
35	40	0	室温(25℃)	△	部分的に割れ発生
36	30	0	室温(25℃)	○	割れ、クラック発生なし
37	20	0	室温(25℃)	○	割れ、クラック発生なし

【0036】

※ ※【表4】

No.	減面率	肉厚減率	加工温度	加工性	備考
38	60	40	500℃	○	割れ、クラック発生なし
39	40	35	500℃	○	割れ、クラック発生なし
40	30	25	500℃	○	割れ、クラック発生なし
41	20	15	500℃	○	割れ、クラック発生なし
42	50	30	室温(25℃)	△	部分的に割れ発生
43	40	25	500℃	○	割れ、クラック発生なし
44	30	15	400℃	○	割れ、クラック発生なし
45	20	3	500℃	○	割れ、クラック発生なし
46	10	2	500℃	○	割れ、クラック発生なし

【0037】その後、試料No. 30～No. 46を β 相に溶体化処理し、水焼入れを行い、特性評価を行った。その結果、マルテンサイト変態温度以下では、形状記憶を示し、逆変態温度以上では超弾性を示した。

【0038】(実施例3) 高周波真空溶解法によって得たTi-50.5at%Ni合金を中実ピレットに加工した後、機械加工で外径15mm、内径11mmの筒体とした。次に延伸圧延機によって加工を試みた。この圧延機は、延伸圧延試料に対して、平行に配置された2乃至3ロールを持ち、この試料に対して前後に往復と回転*10

*とを適当に調整し、且つこの試料の径加工度をロールに接続されたテーパ状のガイドによって調整し、更に試料の円筒内芯にマンドレルが挿入され、試料若しくは試料とマンドレルとを夫々独立に回転させながら延伸圧延を行うように構成されている。試料の加工温度及び減面率を変えて延伸圧延加工を行った結果を次の表5の試料No. 51～No. 65に示した。

【0039】

【表5】

No.	減面率	肉厚減率	加工温度	加工性	備 考
51	50	40	700℃	○	割れ、クラック発生なし
52	40	35	700℃	○	割れ、クラック発生なし
53	30	20	700℃	○	割れ、クラック発生なし
54	20	15	700℃	○	割れ、クラック発生なし
55	10	5	700℃	○	割れ、クラック発生なし
56	40	35	600℃	○	割れ、クラック発生なし
57	30	20	600℃	○	割れ、クラック発生なし
58	40	35	500℃	△	部分的に割れ発生
59	30	20	500℃	○	割れ、クラック発生なし
60	40	35	400℃	×	全面割れ発生
61	30	25	400℃	△	部分的に割れ発生
62	40	35	室温(25℃)	×	全面割れ発生
63	30	20	室温(25℃)	△	部分的に割れ発生
64	20	15	室温(25℃)	○	割れ、クラック発生なし
65	10	5	室温(25℃)	○	割れ、クラック発生なし

【0040】試験は、外径15mm、内径11mmの筒体に対して、筒の断面積減少率(減面率)と、それに伴う筒の肉厚減少率(肉厚減少率)と加工温度の関係を表5に示した。尚、加工温度が500℃未満の場合、減面率は30%未満に揃えなければならなかった。この実験結果を基に、500℃以上の温度で、外径8.0mm、

内径7.0mmの筒体に加工を行いその後、700℃焼鈍を減面率20%冷間加工毎に繰り返した。そして、最終冷間加工率30%の0.15mm肉厚のチューブとした。このチューブを、400℃×30分の形状記憶処理を行った結果、合金がマルテンサイト変態温度以下(本発明の実施例3では、-10℃以下)の温度で形状記憶

効果を示し、また、合金が逆変態温度以上（本発明の実施例3では0℃以上）では、超弾性を示した。

【0041】（実施例4）実施例3の筒状試験体を用いて実施例3と同様の試験を行った。試験の条件及び結果＊

＊は、次の表6に示されている。

【0042】

【表6】

No.	減面率	肉厚減率	加工温度	加工性	備 考
66	40	0	600℃	○	割れ、クラック発生なし
67	30	0	600℃	○	割れ、クラック発生なし
68	20	0	600℃	○	割れ、クラック発生なし
69	40	0	室温（25℃）	○	割れ、クラック発生なし
70	30	0	室温（25℃）	○	割れ、クラック発生なし
71	20	0	室温（25℃）	○	割れ、クラック発生なし
72	30	28	600℃	○	割れ、クラック発生なし
73	20	18	600℃	○	割れ、クラック発生なし
74	10	9	600℃	○	割れ、クラック発生なし
75	30	28	室温（25℃）	×	全面割れ発生
76	20	18	室温（25℃）	△	部分的に割れ発生
77	10	9	室温（25℃）	○	割れ、クラック発生なし

【0043】表6で示すように、減面率のみを変えた試料No. 66～No. 71では、加工温度が600℃の場合、40%でも割れやクラック等は発生しなかった。

【0044】しかし、室温加工では、30%が限度であった。また、肉厚を変えた試料No. 72～77では、室温加工の場合20%が限度であった。これを、400℃×300分の形状記憶処理を行った結果、合金がマルテンサイト変態温度以下、（より具体的に本発明の実施例4では、-10℃以下）の温度では、形状記憶効果を示し、また、合金が逆変態温度以上（より具体的に本発明の実施例4では0℃以上）では、超弾性を示した。

【0045】（実施例5）21%Zn、6%Al（エル）残部CuからなるCu-Zn-Al（エル）合金を実施例3と同様に、外径15mm、内径11mmの筒体とした。次に、これを850℃に加熱して、延伸圧延を行い、外径8.0mm、内径7.0mmの筒体とした

後、850℃の焼鈍を繰り返し、最終冷間加工率15%の肉厚0.15mmのチューブとした。その後、β相に溶体化処理し、水焼き入れを行い、特性評価を行った。その結果、マルテンサイト温度以下では、形状記憶を示し、逆変態温度以上では、超弾性を示した。

【0046】（実施例6）Ti-50.5Ni（at%）合金を延伸圧延及び伸線加工によって、直径1.0mmの種々の肉厚チューブとした。その時の最終冷間加工は、直径1.20mmから直径1.0mmであった。その後、500℃×300分の熱処理を行い、曲げ試験を行った。また、比較例として、各肉厚チューブの断面積に相当する線材についても併せて行った。その結果を下表7に示した。

【0047】

【表7】

試料	形状 外径mm×肉厚mm	t/R ^{*1}	変形荷重 (g)		回復力 ^{*2}
			-20℃	40℃	
78	1.0×0.01チューブ	0.1	600	1700	800
79	1.0×0.125 "	0.125	700	2000	850
80	1.0×0.15 "	0.15	800	2200	900
81	1.0×0.20 "	0.20	1000	2400	1100
82	1.0×0.30 "	0.30	1100	2800	1300
83	0.60線材 (78に対応)	—	250	750	300
84	0.66 " (79に対応)	—	300	900	400
85	0.71 " (80に対応)	—	420	1200	480
86	0.80 " (81に対応)	—	600	1500	700
87	0.91 " (82に対応)	—	700	1800	850

*1 ; t/R=チューブの肉厚/チューブの外径

*2 ; 回復力=-20℃変形による残留歪の50℃加熱によって発生する回復力

【0048】上記表7から、チューブは、その肉厚が小さくなる程、同一断面積の線材に比べて、変形荷重及び回復力は増加傾向を示すことが判明した。チューブに求められた形状記憶合金としての効果の一つは、超弾性におけるバネ荷重、形状記憶効果に於ける回復力の増大である。その効果が顕著に現れるのは、試料No. 78及び79である。

【0049】尚、本発明においては、圧延ロールが傾斜 30 しているコールドビルガーマイル、マンネスマンミル等の*

* 傾斜圧延機によっても、加工率を吟味すれば使用可能である。また、合金板を円筒にTIG溶接等によって接合した継ぎ目管においても、スエーピング等で継ぎ目の強度をアップした後、本発明法を用いることも可能である

【0050】る

【発明の効果】以上、説明したように、本発明では、延伸圧延によって任意の形状の継ぎ目の無い管が得られるため、工業上有用な形状記憶合金管、特に、長尺管及びそれらの製造方法の提供が可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.¹

C22C 19/03

C22F 1/18

F16L 9/02

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

H

7123-3J

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to shape memory alloy tubing without a joint, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although application of a shape memory alloy could be divided roughly into the thing using the shape memory effect as temperature-sensitive actuators, such as a thing using superelastic [, such as a brassiere and guide wire,] and an electric coffee percolator, and *****, the improvement of the functionality was called for for all. Moreover, the examination to a joint, a heat pipe, a medical-application catheter, etc. is also recommended as new application expansion. In them, Ti Ni alloy tubing especially had high expectation of practical use.

[0003] Conventionally, as the manufacture approach of this Ti Ni alloy tubing, cutting or an electron discharge method is mainly performed, long picture-ization by the wire drawing of a welding pipe is also considered in part, and it is for the first time.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, the above-mentioned tubing -- manufacturing -- facing -- the machinability of a shape memory alloy, and the hole especially according to a drill etc. - - for the path contraction by processing generation of heat, degree-of-hardness change, etc., dawn workability was very bad and had left the big technical problem to the workability and cost by early consumption of a tool.

[0005] Moreover, when long picture-ization of a pipe is considered, a diameter 5 to 10 times the die length of of a drill is a limit, and the one of punching in drilling to a shape memory alloy 10 to 20 times the die length of a path is a limit also by the electron discharge method.

[0006] Furthermore, when the application to a medical-application catheter was considered, die length of several m was needed if needed [500mm or more] to 1-2mm of diameters, and the dimension of tubing was that whose correspondence is impossible at all in these processings.

[0007] On the other hand, manufacture of the narrow diameter long picture tube which can respond to a catheter etc. is considered by wire drawing in the welding pipe recently. However, it had the difficulty that dependability is missing for tubing which has a joint.

[0008] Then, the technical technical problem of this invention is to offer shape memory alloy tubing without a joint or shape memory alloy long picture tubing, and its manufacture approach.

[0009]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, it consists of a shape memory alloy which has the tubing configuration of the die length defined beforehand, and shape memory alloy tubing characterized by for there being no joint and continuing in the die-length direction is obtained.

[0010] According to this invention, in said shape memory alloy tubing, shape memory alloy tubing with which the value of the ratio of thickness and a tube diameter is at least 0.125, and is characterized by having twice [at least] as many bending yield load as this to the wire rod of the same cross section is obtained.

[0011] According to this invention, in said shape memory alloy tubing, shape memory alloy tubing with which the value of the ratio of thickness and a tube diameter is at least 0.125, and is

characterized by having twice [at least] as many recuperability as this to the wire rod of the same cross section is obtained. Here, the cross section except a cavernous part which an alloy or a metal occupies in fact is called the cross section in this invention.

[0012] According to this invention, the manufacture approach of shape memory alloy tubing characterized by carrying out wire drawing without fattening the thickness of this tubing material to near [for which it asks without inserting rodding in the tubing material which consists of a shape memory alloy] the wire size is acquired.

[0013] According to this invention, in the manufacture approach of said shape memory alloy tubing, the manufacture approach of shape memory alloy tubing characterized by processing said tubing material at the temperature of 500 degrees C or more is acquired.

[0014] According to this invention, in the manufacture approach of said shape memory alloy tubing, the manufacture approach of shape memory alloy tubing characterized by annealing whenever the reduction of area of said tubing material becomes 50% or less is acquired.

[0015] According to this invention, the manufacture approach of shape memory alloy tubing characterized by making thickness of this tubing material thin and carrying out wire drawing to the tubing material which consists of a shape memory alloy to near [for which inserts rodding and it asks] the wire size is acquired.

[0016] According to this invention, in the manufacture approach of said shape memory alloy tubing, the manufacture approach of shape memory alloy tubing characterized by processing said tubing material at the temperature of 500 degrees C or more is acquired.

[0017] According to this invention, the manufacture approach of shape-memory-alloy tubing characterized by to adjust the thickness and the path of the tubing material concerned processed is acquired by the extension roll-turner method which at least one of said tubing materials and said mandrels rotates independently to the longitudinal direction of the tubing material which consists of a shape memory alloy using two or more rolls which carry out both-way rotation, the guide connected to them, and the mandrel by which penetrating was carried out at said tubing material.

[0018] According to this invention, in the manufacture approach of said shape memory alloy tubing, the manufacture approach of shape memory alloy tubing characterized by processing said tubing material at the temperature of 500 degrees C or more is acquired.

[0019] According to this invention, in the manufacture approach of said shape memory alloy tubing, the manufacture approach of shape memory alloy tubing characterized by making the reduction of area and the rate of wall thickness reduction of a path of said tubing material into 20% or more, respectively is acquired.

[0020] According to this invention, in the manufacture approach of said shape memory alloy tubing, the manufacture approach of shape memory alloy tubing characterized by repeating the reduction of area and the rate of wall thickness reduction of a path of said tubing material as 30% or less, respectively, and annealing them is acquired.

[0021] In addition, in the example of this invention described below, although not shown, the manufacture approach concerning this invention is applicable to all shape memory alloys, such as a Ti Ni alloy, Ti-nickel-X alloys (X=Fe, Co, Cr, V, etc.), a Cu-Zn-aluminum (El) alloy, a Cu-nickel-aluminum (El) alloy, a Fe-Mn-Si alloy, a Fe-nickel-Cr alloy, other Cu radical alloys, and Fe radical alloy.

[0022]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained.

[0023] (Example 1) After processing into a solid billet the Ti-50.5at%nickel alloy obtained with the high frequency vacuum melting process, it considered as the barrel with an outer diameter [of 15mm], and a bore of 11mm by machining. Next, with elongator, it was processed to the outer diameter of 3.0mm, and the bore of 2.6mm. It has 2 thru/or 3 rolls arranged in parallel to an extension rolling sample, and a round trip and rotation are suitably adjusted forward and backward to a sample, and the taper-like guide connected to the roll adjusts the path workability of this sample, a mandrel is further inserted in the cylinder inner core of a sample, and rotating a sample or a sample, and a mandrel independently, respectively, this rolling mill is constituted so that extension rolling may be performed. The result of having performed the wire drawing trial without having changed the working temperature and the reduction of area of a sample and inserting rodding was shown in the

next table 1.

[0024]

[Table 1]

No.	減面率	肉厚減率	加工温度	加工性	備 考
1	60	0	700℃	○	割れ、クラック発生なし
2	50	0	700℃	○	割れ、クラック発生なし
3	40	0	700℃	○	割れ、クラック発生なし
4	30	0	700℃	○	割れ、クラック発生なし
5	60	0	500℃	○	割れ、クラック発生なし
6	50	0	500℃	○	割れ、クラック発生なし
7	60	0	400℃	△	部分的に割れ発生
8	50	0	400℃	○	割れ、クラック発生なし
9	40	0	400℃	○	割れ、クラック発生なし
10	60	0	室温 (25℃)	×	全面割れ発生
11	50	0	室温 (25℃)	△	部分的に割れ発生
12	40	0	室温 (25℃)	△	部分的に割れ発生
13	30	0	室温 (25℃)	○	割れ、クラック発生なし
14	20	0	室温 (25℃)	○	割れ、クラック発生なし
15	10	0	室温 (25℃)	○	割れ、クラック発生なし

[0025] The reduction of area and the thick lapse rate which are shown in Table 1 are shown by the several 1 following formula and several 2 formulas, respectively.

[0026]

[Equation 1]

$$\text{減面率 (\%)} = \frac{S_1 - S_2}{S_1} \times 100$$

ここで、 $S_1 = (\text{加工前チューブ径} / 2)^2 - \pi$

$S_2 = (\text{加工後チューブ径} / 2)^2 - \pi$

[0027]

[Equation 2]

$$\text{肉厚減率 (\%)} = \frac{t_1 - t_2}{t_1} \times 100$$

ここで, t_1 = 加工前チューブ肉厚 t_2 = 加工後チューブ肉厚

[0028] clear from Table 1 -- as -- sample No.1-No.15 -- each -- meat -- growing fat -- it does not accept. Although it was not able to fracture and was not able to be processed in cold working in a room temperature when 50% of reduction of area was exceeded, it was possible in temperature processing of 500 degrees C or more.

[0029] Next, piano wire is inserted as rodding and the result of having carried out said same trial is shown in Table 2.

[0030]

[Table 2]

No.	減面率	肉厚減率	加工温度	加工性	備 考
16	50	35	700℃	○	割れ, クラック発生なし
17	40	20	700℃	○	割れ, クラック発生なし
18	30	15	700℃	○	割れ, クラック発生なし
19	20	10	700℃	○	割れ, クラック発生なし
20	50	30	500℃	○	割れ, クラック発生なし
21	40	15	500℃	○	割れ, クラック発生なし
22	50	25	400℃	△	部分的に割れ発生
23	40	13	400℃	○	割れ, クラック発生なし
24	30	10	室温 (25℃)	○	割れ, クラック発生なし
25	50	20	室温 (25℃)	×	全面割れ発生
26	40	12	室温 (25℃)	△	部分的に割れ発生
27	30	8	室温 (25℃)	○	割れ, クラック発生なし
28	20	3	室温 (25℃)	○	割れ, クラック発生なし
29	10	2	室温 (25℃)	○	割れ, クラック発生なし

[0031] As the remarkable decrease of thick accepted by 30% or more of reduction-of-area processing

of sample No.16-No.27 and shown in sample No.16-No.21 by temperature processing of 500 more degrees C or more, the decrease of thick was more remarkable so that clearly from Table 2.

[0032] Furthermore, as a result of performing shape memory treatment for 400 degree-Cx 30 minutes for these sample No.16-No.29, the alloy showed the shape memory effect at the temperature of -10 degrees C or less in the example 1 of below martensitic transformation temperature and this invention, and the alloy showed superelastic above 0 degree C in the example 1 of this invention beyond reverse transformation temperature.

[0033] (Example 2) 21%Zn, Cu-Zn which consists of the aluminum (El) remainder Cu 6%, and aluminum (El) alloy were made into the barrel with an outer diameter [of 15mm], and a bore of 11mm like the example 1.

[0034] Next, after performing extension rolling and making this into the outer diameter of 3.0mm, and the bore of 2.6mm, the same trial as an example 1 was performed. The obtained result was shown in sample No.30-No.46 of Table 3 and 4. The core wire processing result and Table 4 where the following table 3 does not insert rodding are the result of inserting rodding (brass) and performing wire drawing.

[0035]

[Table 3]

No.	減面率	肉厚減率	加工温度	加工性	備考
30	60	0	500℃	○	割れ, クラック発生なし
31	40	0	500℃	○	割れ, クラック発生なし
32	30	0	500℃	○	割れ, クラック発生なし
33	20	0	500℃	○	割れ, クラック発生なし
34	50	0	室温 (25℃)	△	部分的に割れ発生
35	40	0	室温 (25℃)	△	部分的に割れ発生
36	30	0	室温 (25℃)	○	割れ, クラック発生なし
37	20	0	室温 (25℃)	○	割れ, クラック発生なし

[0036]

[Table 4]

No.	減面率	肉厚減率	加工温度	加工性	備 考
38	60	40	500℃	○	割れ, クラック発生なし
39	40	35	500℃	○	割れ, クラック発生なし
40	30	25	500℃	○	割れ, クラック発生なし
41	20	15	500℃	○	割れ, クラック発生なし
42	50	30	室温 (25℃)	△	部分的に割れ発生
43	40	25	500℃	○	割れ, クラック発生なし
44	30	15	400℃	○	割れ, クラック発生なし
45	20	3	500℃	○	割れ, クラック発生なし
46	10	2	500℃	○	割れ, クラック発生なし

[0037] After that, solution treatment of sample No.30-No.46 was carried out to the parent phase, water quenching was performed, and characterization was performed. Consequently, shape memory was shown below at martensitic transformation temperature, and superelastic was shown above reverse transformation temperature.

[0038] (Example 3) After processing into a solid billet the Ti-50.5at%nickel alloy obtained with the high frequency vacuum melting process, it considered as the barrel with an outer diameter [of 15mm], and a bore of 11mm by machining. Next, processing was tried with elongator. It has 2 thru/or 3 rolls arranged in parallel to an extension rolling sample, and a round trip and rotation are suitably adjusted forward and backward to this sample, and the taper-like guide connected to the roll adjusts the path workability of this sample, a mandrel is further inserted in the cylinder inner core of a sample, and rotating a sample or a sample, and a mandrel independently, respectively, this rolling mill is constituted so that extension rolling may be performed. The result of having changed the working temperature and the reduction of area of a sample, and having performed extension strip processing was shown in sample No.51-No.65 of the next table 5.

[0039]

[Table 5]

No.	減面率	肉厚減率	加工温度	加工性	備 考
51	50	40	700℃	○	割れ, クラック発生なし
52	40	35	700℃	○	割れ, クラック発生なし
53	30	20	700℃	○	割れ, クラック発生なし
54	20	15	700℃	○	割れ, クラック発生なし
55	10	5	700℃	○	割れ, クラック発生なし
56	40	35	600℃	○	割れ, クラック発生なし
57	30	20	600℃	○	割れ, クラック発生なし
58	40	35	500℃	△	部分的に割れ発生
59	30	20	500℃	○	割れ, クラック発生なし
60	40	35	400℃	×	全面割れ発生
61	30	25	400℃	△	部分的に割れ発生
62	40	35	室温 (25℃)	×	全面割れ発生
63	30	20	室温 (25℃)	△	部分的に割れ発生
64	20	15	室温 (25℃)	○	割れ, クラック発生なし
65	10	5	室温 (25℃)	○	割れ, クラック発生なし

[0040] The trial showed the relation between the cross-section percentage reduction (reduction of area) of a cylinder, the rate of wall thickness reduction of the cylinder accompanying it (rate of wall thickness reduction), and working temperature in Table 5 to the barrel with an outer diameter [of 15mm], and a bore of 11mm. In addition, when working temperature was less than 500 degrees C, the reduction of area had to be arranged to less than 30%. Based on this experimental result, at the temperature of 500 degrees C or more, it was processed into the barrel with an outer diameter [of 8.0mm], and a bore of 7.0mm, and 700-degree-C annealing was repeated for every 20% cold working of reduction of area after that. And it considered as the tube of 30% of rates of the last cold working thick 0.15mm. As a result of performing shape memory treatment for 400 degree-Cx 30 minutes for this tube, the alloy showed the shape memory effect at the temperature below martensitic transformation temperature (the example 3 of this invention -10 degrees C or less), and the alloy showed superelastic above reverse transformation temperature (the example 3 of this invention 0 degrees C or more).

[0041] (Example 4) The same trial as an example 3 was performed using the tubed specimen of an example 3. Experimental conditions and a result are shown in the next table 6.

[0042]

[Table 6]

No.	減面率	肉厚減率	加工温度	加工性	備 考
66	40	0	600℃	○	割れ, クラック発生なし
67	30	0	600℃	○	割れ, クラック発生なし
68	20	0	600℃	○	割れ, クラック発生なし
69	40	0	室温 (25℃)	○	割れ, クラック発生なし
70	30	0	室温 (25℃)	○	割れ, クラック発生なし
71	20	0	室温 (25℃)	○	割れ, クラック発生なし
72	30	28	600℃	○	割れ, クラック発生なし
73	20	18	600℃	○	割れ, クラック発生なし
74	10	9	600℃	○	割れ, クラック発生なし
75	30	28	室温 (25℃)	×	全面割れ発生
76	20	18	室温 (25℃)	△	部分的に割れ発生
77	10	9	室温 (25℃)	○	割れ, クラック発生なし

[0043] As shown in Table 6, when working temperature was 600 degrees C, in sample No.66-No.71 which changed only the reduction of area, neither the crack nor the crack was generated at least 40%.

[0044] However, in room temperature processing, 30% was a limit. Moreover, in room temperature processing, in sample No.72-77 which changed thickness, 20% was a limit. As a result of performing shape memory treatment for 400 degree-Cx 300 minutes for this, the alloy showed the shape memory effect at the temperature below martensitic transformation temperature (concretely the example 4 of this invention -10 degrees C or less), and the alloy showed superelastic above reverse transformation temperature (concretely the example 4 of this invention 0 degrees C or more).

[0045] (Example 5) 21%Zn and the Cu-Zn-aluminum (El) alloy which consists of the aluminum (El) remainder Cu 6% were made into the barrel with an outer diameter [of 15mm], and a bore of 11mm like the example 3. Next, after having heated this at 850 degrees C, performing extension rolling and considering as a barrel with an outer diameter [of 8.0mm], and a bore of 7.0mm, 850-degree C annealing was repeated and it considered as the tube with a thickness [of 15% of rates of the last cold working] of 0.15mm. Then, solution treatment was carried out to the parent phase, water quenching was performed, and characterization was performed. Consequently, shape memory was shown below at martensite temperature, and superelastic was shown above reverse transformation temperature.

[0046] (Example 6) The Ti-50.5nickel (at%) alloy was used as various thick tubes with a diameter of 1.0mm by extension rolling and wire drawing. The last cold working at that time was 1.0mm in diameter from the diameter of 1.20mm. Then, heat treatment for 500 degree-Cx 300 minutes was performed, and the bending test was performed. Moreover, it carried out by combining also about the

wire rod equivalent to the cross section of each thick Chubb as an example of a comparison. The result was shown in the following table 7.

[0047]

[Table 7]

試料	形状 外径mm×肉厚mm	t/R ^{*1}	変形荷重 (g)		回復力 ^{*2}
			-20℃	40℃	
78	1.0×0.01チューブ	0.1	600	1700	800
79	1.0×0.125 "	0.125	700	2000	850
80	1.0×0.15 "	0.15	800	2200	900
81	1.0×0.20 "	0.20	1000	2400	1100
82	1.0×0.30 "	0.30	1100	2800	1300
83	0.60線材 (78に対応)	—	250	750	300
84	0.66 " (79に対応)	—	300	900	400
85	0.71 " (80に対応)	—	420	1200	480
86	0.80 " (81に対応)	—	600	1500	700
87	0.91 " (82に対応)	—	700	1800	850

*1 ; t/R=チューブの肉厚/チューブの外径

*2 ; 回復力=-20℃変形による残留歪の50℃加熱によって発生する回復力

[0048] From the above-mentioned table 7, compared with the wire rod of the same cross section, it became clear that force by deformation and recuperability showed an upward tendency, so that, as for the tube, the thickness became small. One of the effectiveness as a shape memory alloy for which the tube was asked is increase of the recuperability in the spring load in superelastic, and a shape memory effect. That the effectiveness shows up notably reaches sample No.78, and it is 79.

[0049] In addition, in this invention, if you examine working ratio also with skew rolling machines with which the reduction roll inclines, such as a cold BIRUGA mill and Mannesmann Mill, it is usable. Moreover, it is also possible to use this invention method also in joint tubing which joined the alloy plate to the cylinder by TIG arc welding etc., after raising the reinforcement of a joint by swaging etc., and it is **. [0050] ** [Effect of the Invention] As mentioned above, since tubing without the joint of the configuration of arbitration is obtained by extension rolling in this invention as explained, offer of useful shape memory alloy tubing especially long tubing, and those manufacture approaches is possible on industry.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Shape memory alloy tubing characterized by consisting of a shape memory alloy which has the tubing configuration of the die length defined beforehand, and for there being no joint, and continuing in the die-length direction.

[Claim 2] Shape memory alloy tubing with which the value of the ratio of thickness and a tube diameter is at least 0.125, and is characterized by having twice [at least] as many bending yield load as this to the wire rod of the same cross section in shape memory alloy tubing according to claim 1.

[Claim 3] Shape memory alloy tubing with which the value of the ratio of thickness and a tube diameter is at least 0.125, and is characterized by having twice [at least] as many recuperability as this to the wire rod of the same cross section in shape memory alloy tubing according to claim 1.

[Claim 4] The manufacture approach of shape memory alloy tubing characterized by carrying out wire drawing without fattening the thickness of this tubing material to near [for which it asks without inserting rodding in the tubing material which consists of a shape memory alloy] the wire size.

[Claim 5] The manufacture approach of shape memory alloy tubing characterized by processing said tubing material at the temperature of 500 degrees C or more in the manufacture approach of shape memory alloy tubing according to claim 4.

[Claim 6] The manufacture approach of shape memory alloy tubing characterized by annealing in the manufacture approach of shape memory alloy tubing according to claim 4 whenever the reduction of area of said tubing material becomes 50% or less.

[Claim 7] The manufacture approach of shape memory alloy tubing characterized by making thickness of this tubing material thin and carrying out wire drawing to the tubing material which consists of a shape memory alloy to near [for which inserts rodding and it asks] the wire size.

[Claim 8] The manufacture approach of shape memory alloy tubing characterized by processing said tubing material at the temperature of 500 degrees C or more in the manufacture approach of shape memory alloy tubing according to claim 7.

[Claim 9] The manufacture approach of shape-memory-alloy tubing characterized by to adjust the thickness and the path of the tubing material concerned processed by the extension roll-turner method which at least one of said tubing materials and said mandrels rotates independently using two or more rolls which carry out both-way rotation, the guide connected to them, and the mandrel by which penetrating was carried out at said tubing material to the longitudinal direction of the tubing material which consists of a shape memory alloy.

[Claim 10] The manufacture approach of shape memory alloy tubing characterized by processing said tubing material at the temperature of 500 degrees C or more in the manufacture approach of shape memory alloy tubing according to claim 9.

[Claim 11] The manufacture approach of shape memory alloy tubing characterized by making the reduction of area and the rate of wall thickness reduction of a path of said tubing material into 20% or more, respectively in the manufacture approach of shape memory alloy tubing according to claim 10.

[Claim 12] The manufacture approach of shape memory alloy tubing characterized by repeating the reduction of area and the rate of wall thickness reduction of a path of said tubing material as 30% or less, respectively, and annealing them in the manufacture approach of shape memory alloy tubing

according to claim 9.

[Translation done.]